



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1935, 9(4): 65-75

ISSUE DATE:

1935

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46006>

RIGHT:

抄 録

1. 新紫外共鳴帯スペクトルより決定されたる H_2 の解離熱(附: HD , D_2 及 HCl の解離熱)
2. 澱粉ミセルの水被覆の構造
3. Thixotropic 系としての Quicksand
4. ゼル・ゲル轉移に関する研究[(I)水中に於けるメチルセルローズのゼル・ゲル逆轉移]
5. 超音波による乳濁化の機構
6. 超音波によつて生ずる水銀エマルジョンに對する含有氣體の影響
7. 金屬の“腐蝕確率”
8. 水素の鐵による吸着動力學
9. 水素と微結晶炭素との相互作用[(I)]
10. 水素と微結晶炭素との相互作用[(II)]炭素に對する水素及びメタンの活性化吸着
11. カリウム及沃素の蒸氣による稀薄層
12. 遊離基 OH の平均生命
13. 活性水素
14. 水素原子の再結合[(I)] H 及 D の比結合速度
15. 賦活されたる及びされざる窒化鐵の熱分解の機構
16. 液相系反應速度決定の因子: カルボキシル酸のエステル化反應の分子統計學

1. 新紫外共鳴帯スペクトルより決定されたる H_2 の解離熱(附: HD , D_2 及 HCl の解離熱)

H. Beutler, Z. physik. Chem., B, 27, 287—302 (1934).

水素分子 H_2 の解離熱は多くの人々によりて測定せられてゐる。例へば 4.34 Volt (Witmer; Schaafsma 及 Dieke), 4.38 Volt (Dieke 及 Hopfield), 3.26 Volt (Sugiura, 理論的), 3.76 Volt (Wang, 理論的), 4.42 Volt (Birge), 4.465 Volt (Richardson) 等。

著者は所謂 Lyman の實驗、即ち Ar に少量の H_2 を加へて放電する時は、 H_2 の Lyman 帯が選擇的に勵起せられる實驗に於て、新しい帶列(二重線)を見出した。之は H_2 が Ar の 1066.7\AA 線を吸収して選擇的に一定の勵起階段 $2p\sigma^1\Sigma_g^+$, $v'=10$, $K'=2(v'$ 及 K' は夫々勵起狀態の振動及迴轉量子数)に迄勵起せられ、 $\Delta K=\pm 1$ の選擇律によりて、再び正規狀態 $1s\sigma^1\Sigma_g^+$, $v''=1, 2, 3, \dots, 13, 14$, $K''=1$ 及 $3(v''$ 及 K'' は夫々正規狀態の振動及迴轉量子数)に轉移す

る時に現はれる事を確め得た。

扱て之は H_2 の正規狀態の振動階段は $v''=12$ 迄よりしか見出されてゐなかつたが、茲に 13 及 14 が新しく見出され、隨つてより正確に H_2 の解離熱が求め得られる。相隣る振動階段間の間隔は量子数が增大するに従つて急激に減少し、 $v''=14$ より上には唯 15 が有り得るのみにて、是以上の振動階段は存在し得ない。即ち是の事實は H_2 の如き等極分子に於ては振動量子の数は有限である事の實驗的證明である。斯くして H_2 の解離熱は外挿法により

$$D_{H_2}=36100\pm 40\text{cm}^{-1}=4.454\pm 0.005$$

$$\text{Volt}=102.68\pm 0.13\text{ kcal}$$

但しこの値はバラ水素の無迴轉狀態 $K''=0$ より計つた値である。是を Witmer が $v''=11$ 迄の實驗値より求めた値(前出)と較べると相當大きくなつてゐる。 H_2 の理論的解離熱 De は上の値に零點エネルギー G_0 を加へたものである。隨て

$$De(H_2)=D_{H_2}+G_0=38276\pm 40\text{cm}^{-1}=$$

$$108.87\pm 0.12\text{ kcal}$$

尙著者は此の値より次の分子の解離熱を計算してゐる。

$$D_{HD}=103.50\pm 0.12\text{ kcal}, D_{D_2}=104.48\pm$$

$$0.12\text{ kcal}, D_{HCl}=101.63\pm 0.22\text{ kcal}.$$

(北川)

2. 澱粉ミセルの水被覆の構造

N. H. Kulkmeijer 及 J. C. L. Favejee,
Z. Kristallogr., 88, 226—32 (1934).

ミセルを圍繞する水被覆の構造が乳濁膠質液なりとする見解は、現時膠質化學の見地よりする一つの考察であるが、著者は此水被覆の構造の一部が結晶質ならんとの假想に基き、澱粉に就きて事實之に氷の結晶構造の存在を立證したものである。H. R. Kruyt 及其共同研究者(1930)の研究に依れば、可なり明確なる一つの概念として、ミセルの水被覆は乳濁膠質液なりとする結論に到達してゐる。即ちミセル界面の荷電の結果に依り、之に隣接、偏極せる水双極子は整列し、配列せる水分子の一分子層并に多分子層(即ち凝集層)がミセルの周圍を繞りて形成せられるものと推定する。其距離が比較的遠さかるに従ひ、ミセルの電氣的影響は減少し、隨て水層の規則性は距離と共に次第に失はれて(即ち diffuse な層)終に

は只に分散媒の統計學的無秩序の状態に及ぶものと考へるのである。

著者は此凝集被覆の構造に関し、其層中に縦構造と共に其各層に沿つて横方向にも亦規則性の成立を考へる結果、之に一つの結晶構造の形成を可能と推測したのである。即ち之に水-變態の構造を豫想したのである。Mariusco (1931) は水被覆中に於て非常なる高壓が作用するかの如く豫想して同様の假定に達してゐる。

本實驗に於て著者は米澱粉(水分約18%)を試料とし、Debye-Scherrer 法に依り試験したる結果、上記凝集層は普通の氷と大差なき構造を有することを結論してゐる。次表は即ち澱粉及氷に就て夫々實測したる線の強度并にフィルム中點よりの距離を mm 單位にて列記したものである。

澱粉		氷		差 IV-I
I 強度	II 距離(m.m.)	III 強度	IV 距離(m.m.)	
st.-s. st.	7,0-7,5	—	—	—
s. s. st.	7,9 ⁵ -8,3 ⁵	—	—	—
s. s. st.	8,5-8,9	—	—	—
m.	9,6	—	—	—
s. s. st.	11,0 ⁵	s. st.	10,9	- 0,1 ⁵
m.	11,6	m.	11,7	+ 0,1
m.-st.	12,6	st.-s. st.	12,4	- 0,2
schw.-m.	13,9	—	—	—
st.	14,6 ⁵	—	—	—
st.	16,3	m.-st.	16,0	- 0,3
schw.	17,3	schw.-s. schw.	17,0	- 0,3
st.	18,6	st.-m.	19,1	+ 0,5
m.	20,8	st.	20,8	± 0,0
m.-st.	23,1 ⁵	m. schw.-s. schw.	22,6 24,0 } 23,3	+ 0,1 ⁵
schw.	25,4	s. schw.	25,3	- 0,1
schw.	26,3	sch.-s.schw.	26,6	+ 0,3
s. schw.	29,0	schw.	28,9	- 0,1
—	—	s. s. schw.	29,8	—
—	(31,9)	schw.	32,6	(+ 0,7)
—	—	s.s.schw.	34,7	—
s. schw.	36,3 ⁵	schw.-s. schw. s. schw.	35,8 37,0 } 36,4	+ 0,0 ⁵
s. schw.	39,1 ⁵	s. schw.-schw.	39,1	- 0,0 ⁵

上表に於て氷の線、18本の内其16本迄が澱粉の寫真中に表はれ、6本のみが澱粉の線に歸屬する。

然るに澱粉試料を50°Cにて、P₂O₅上真空中にて數日間乾燥を繼續するときは、氷の線は殆んど全部消失し、澱粉の線のみ強度を其儘に残存する。

斯く壓力を減少し、水の吸引に依り、氷の線を消失し得たと同様に、温度の上昇(10°, 50°, 70°, 90°C)に依りても又之と同様の傾向を招來することが出来るが、只此場合、90°Cに於ても氷の層は著しく減少するけれ共、尙完全には消失して了はない。

尙此澱粉に於ける實驗結果と類似の觀察は、又纖維素に就ても確められることが出来る。(萩原)

3. Thixotropic 系としての Quicksand

II. Erendlich 及 F. Juliusburger, Trans.

Farad. Soc., 31, 769-74 (1935).

英國の海岸には quicksand と云ふ普通の砂と違つた砂がある。普通の砂もこの quicksand も幾分かの水を吸収して、固態の状態にあるものである。而して前者は機械的影響、例へば足で踏んだりすると、更に硬く乾燥した状態となる。これは所謂 "Osborne Reynold の現象" を示すものである。所が quicksand に機械的影響を與へると前とは反對に柔らかくなり、流動態となるのである。この奇異なる自然現象に對して F. G. Donnan は thixotropy によるのではないかと推察した。著者等は次の實驗に依つて quicksand は thixotropic system にあると斷定して居る。茲に thixotropy とは機械的影響に依つてゲルゾル轉移が行はれる現象を云ふのである。

第一に quicksand 3gr に海水 1.4cc を加へて試験管に入

れ振盪すると可動性を示し、その儘5-10分位放置すると固まつて來て試験管を倒立しても流出しなく

なる。次にこれを指で軽く叩くとその壁に沿ふて一様に流れ落ち、時計皿の上に落すと一様にその上に流れ擴がるのである。普通の砂は海水を加へて振盪しても常に固い塊りとなりその他機械的影響を加へる程固まつて来る。第二に quicksand は loose packing system にある。一般に thixotropy は多く loose packing system にある物質に見られる現象である。loose packing system にあると云ふことはその沈降容積が普通の砂に較べて大であることによつてわかる。第三に quicksand は普通の砂の0.3%に對して2.1%の粘土を含有して居る。粘土は最も強く thixotropy を示すもので quicksand が thixotropy を示す最大原因はこの粘土の存在に依るのである。粘土を分離したる quicksand は thixotropy を示さなかつた。(遠藤)

4. ゼル・ゲル轉移に関する研究

(1) 水中に於けるメチルセルローズの ゼル・ゲル逆轉移]

E. Heymann, Trans. Farad. Soc., 31, 846-64 (1935).

可逆的なゼル・ゲル轉移に関する初期の研究は主として、非等温ゼル・ゲル轉移、例へばゼラチンや寒天の如く、温度を下げるとゼルからゲルへ轉移する様な現象に就て行はれた。1923年 Szegvari Schalek 等は可逆的にして且つ等温的なゼル・ゲル轉移現象に関する研究を發表した。即ち水酸化鐵や五酸化バナヂウムの如き無機ゲルは、單に震盪する丈でゼルになる (Thixotropy)。尙この外に餘り知られて居ない非等温ゼル・ゲル轉移がある。即ち、高温でゲル状態のものが低温でゼルに轉移する種類で、醋酸アミルとベンゼン混合液中のコロチオン溶液の場合がその適例である。其他アルコール中の硝化綿も之に屬しその轉移點は室温以下である。

本論文では此のゼルゲル逆轉移の中可逆的で再現し易き、最よい例として水中のメチルセルローズ溶液をとり、之に関する研究結果を發表して居る。1) ロダン酸鹽は轉移點を上昇させるが硫酸鹽は低下させる。鹽類を多量に添加すると沈澱を生ずる。(2) 粘度は轉移點附近に於ては攪拌變質性効果 (Thixotropic effect) を現して不規則となる。低温ではこの現象は見られない。(3) ゼル・ゲル轉移が餘々に起る様な一定温度では、粘度は始め減少し暫く

してから増加を示す。(4) 全容積は轉移に従つて増大する。(5) 容積増大も、初期の粘度減少も、ゲル形成は粒子の脱水作用に依るものと考へられる。(6) 水化作用には二種類考へられ (adsorption-hydration と immobilisation) だが、轉移中の容積變化からこの場合には adsorption-solvation が主となつて居ると考へられる。(7) 高温で熟成された溶液の粘度はヒステリシス現象を呈するが、これはゲルが脱水された粒子を含む爲であると考へられる。(8) 各種のゼル・ゲル轉移に就て、次の三種の場合が考察された。a) 溶媒の状態に變化なきもの (無機疎水系) b) ゲル形成に粒子の水相が伴ふもの (寒天の類) c) ゲル形成が粒子の脱水作用に依るもの (メチルセルローズ其他 syneresis の傾向を有するゲル)。(前北)

5. 超音波による乳濁化の機構

C. Bondy 及 K. Söliner, Trans. Farad. Soc., 31, 835-43 (1935).

Wood 及 Loomis 兩氏の研究以來、二液系例へば水と油、水と水銀の如きに及ばず超音波の乳濁化作用が知られ、これに関する理論的記述や研究も多々爲されて居るが、未だ充分に満足し得るものを求め難い。著者等は後述する實驗結果より、水と油、水と水銀の乳濁液の生成機構には、そこに根本的な差異のあることを結論し得た。超音波による乳濁液の生成は二液の界面に於ける "Cavitation" なる作用に歸因するものである。此に於て著者等は "Cavitation" なる語につき水力學的な説明を與へて居る。一部分を細めた硝子管にある程度以上の速度を以て水を流すと、その最も細い部分及びそれより僅か下流の方までが不透明になる。これは cavitation なる現象が起つたのであるとされて居る。同時に大きな噪音が聞へるが、これは又器中に於て水が沸騰する直前に發する音と同一の原因に基くもので "Cavity の破壊" による爲である。Osborne Reynolds はこれを開管中に於ける水の常温沸騰と稱した。この際にその點に於ては莫大なる壓力が生じ、Lord Rayleigh の計算によつても數千氣壓に達するものなる事が示された。この壓の烈しい機械的衝擊作用を呈し、壁面に於て著しく erosion を引起す。これは一般の Chemical corrosion とはその趣を異にしてゐる。

水と油の界面に水蒸氣を吹込むと所謂 rattling

noise と共に乳濁液を生ずるに反し、空氣を吹込むことによつてはこの現象は起らぬ。又水蒸氣と同時に空氣を吹込む時乳濁化の能率が低下するのは空氣泡が蒸氣泡の破壊による衝撃作用を緩衝する爲である。この cavitation は可聴音波によつても生ずる。尙ほ超音波によつて Cavitation を生ずる事は次の事實に徴しても明かである。

(1) Hopwood は低沸點の液體は超音波の放射によつて常溫にて蒸溜し得ることを示した。これは Richards 及び Loomis が超音波は液體の沸點を降下せしめると述べた事實と一致する。(2) 瓦斯を含める液より瓦斯を放出せしめる。(3) Berthelot の方法によつて stretch された液體はより高い溫度に於て disrupt される。

Cavitation の發生は界面に於て最も行はれ易い様に見受けられるが、超音波が特に界面に於て活性を呈すといふ事と関係があると思はれる。かくて乳濁化の發生には cavities が必要であるばかりでなく同時に“cavities の破壊”が起らねばならぬと考へられる。眞空の下に超音波を放射すると、液體は唯その一部が沸騰らしき現象を生ずるのみであるのは cavities が起るのみでその Collapse が生ぜぬによる。又充分に瓦斯をとつた水及油を用ふると乳濁液は得られぬのは、乳濁化の機構に於ては瓦斯が與つて力ある事を示して居る。勿論液體が瓦斯によつて飽和せられたる場合はそれが酸素と酸素、水素アルゴン、ヘリウム又は空氣の何れたるを問はず容易に乳濁化される。もし液體が外壓に作用されたる場合、例へば水とトルエンの乳濁化に際して外壓1500mmHg を最高としてその前後にて超音波の乳濁化作用の能率が低下すると云ふ事實は注意すべき點であらう。

〔總括〕① 水と油の系についての超音波の乳濁化作用は cavitation によるものであつて cavities の破壊の際に生ずる。② cavitation は可聴音波及び超音波によつても生ずる。③ 液中に溶解せる瓦斯は cavitation に必要な瓦斯の核を發生してその作用を助長し、瓦斯によつて生ずる流體靜力學的壓力は cavities の破壊に必要である。④ 茲に於て Collapse of cavitation による新しい乳濁化の方法が示される即ち界面に於ける蒸氣の急激なる凝縮によつて強い乳濁化作用を起し得る。(平林)

6. 超音波によつて生ずる水銀エマルジョンに對する含有氣體の影響

C. Bondy 及 K. Söllner, Trans. Farad. Soc., 31, 843—6 (1935).

前報に於て著者は水と油、水と水銀の各系の乳濁化の機構には根本的な差異のあることを述べたが、それは次の如き事由に基くものである。水銀の場合には① 効果的な collapse of cavities が生じない眞空中に於ても乳濁化は起る。② 外壓が高く cavities が起り得ぬ状態に於ても保護劑例へば石鹼、ゼラチン、リサルビン酸等の存在する限りは水銀は分散される。③ 又水と油の場合には有効であつた界面に蒸氣を吹込む方法は水、水銀の時には何らの變化をも示さぬ。

水—水銀系に於ては、機械的操作に依て容易に水銀中に水の泡が生ずるが、超音波に依てもこの現象が起ると考へられる。これは、超音波にかけた後直ぐに分離した水銀が多量の水を含む事からもわかる、水銀中に水の泡を噴出させる時にも水銀の乳濁化が起るが、超音波をかけた時もこれと同様の機構が考へられて居る。

超音波放射の下に於て、水銀の薄層で覆はれた水泡が出來て、これが破壊する時、乳濁質の灰色の雲が水中に散るのが觀察される。これが水銀乳濁化の機構を示して居ると思はれる。

石油エーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン、エーテル、メチル—アルコール等には、少しも水銀乳濁化が認められない。

ニトロベンゼン、高級アルコール、グリセリン等では相當濃厚な乳濁液が得られる。この時も、水—水銀の時の様に、水銀で包まれたそれらの液粒が破壊する時に乳濁化が起るものと考へられる。

ゴムの如き保護劑が存在すると、石油エーテルの中でも乳濁化が著しく起る。これから見ると、上の有機物質の性質の相異は結局この保護性の相異にある事がわかる。水銀の融點近く迄溫度を下げると室溫では直ぐに凝固を起す様な種類の液中でも乳濁化が容易に起る。ブチルアルコール、アミルアルコール、ニトロベンゼン、アニリンの如き液體に於ては、含有氣體は、乳濁化後の安定度に大きな影響がある氣體を含めぬ液中では直ぐに凝固が起るが、氣體を含有するものでは、たとへ沈降しても震盪すれば容易に又乳濁化する。これらの氣體の乳濁化保護性に

就ては種々の議論はあるがまだ、確實な事は云へない。(平林)

7. 金属の“腐蝕確率”

R. B. Mears 及 U. R. Evans, Trans. Farad. Soc., 31, 526—42 (1935).

金属面の或小部分に就て腐蝕が起るや否やと云ふ確率を支配する法則は、腐蝕が一旦起つた場合に認められる平均腐蝕速度 (Conditional velocity) を支配する法則とは別個のものである。著者等は鐵に酸素濃度なる一要因は“腐蝕確率”と“腐蝕速度”とに對して逆の影響を及ぼす事を發見した。

金属の不働状態の破壊機構を暗示する“確率”の測定は金属腐蝕の機構を示す“速度”の測定と共に純研究の立場から極めて重要な意味を有する。實際問題としても、表面保護膜の細孔に於て、腐蝕が起る可能性(確率)があるや否やを知るより一層重要と考へられる。

この意味に於て著者等は、16種の實驗條件に對して、“腐蝕確率”と“初期腐蝕速度”とが如何に影響をうけるかを觀察した。炭素鋼、電解鐵及軟鐵を試料とし、之をパラフィンで基盤目の如く3mm×3mmの小部分に區劃し、所用の瓦斯を滿せる硝子器中に取付け、所用の液體を注ぎ直ちにその溶液を棄てて露出試料面に液滴を附着せしめ所要時間後腐蝕の發生せる液滴の數を讀み“確率”を求め、次にパラフィン、絹を除き重量の減少を測定し“腐蝕速度”を求めた。

I 腐蝕時間——“腐蝕確率”も“腐蝕速度”も腐蝕時間には大體關係しない。II 液體接觸部分の面積——接觸部分の面積が大きくなれば“確率”も“速度”も著しく増大する。III 酸素、窒素混合氣體中の酸素濃度——酸素濃度が増すと“確率”は減少し“速度”は増大する。IV 種々なる蒸溜水——種々の製法で作つた蒸溜水は異つた結果を示す。低い“確率”高い“速度”を示すものはNの實驗で明な如く抑制劑 (inhibitor) の存在を示す。V 乾燥空氣に對する豫備露出の時間——或種の液體(例 Na_2CO_3) の或濃度に對しては露出時間を増すと“確率”は激減するが、之も濃度が淡くなると100%を示し濃い場合にはほとんど腐蝕されない。不働性の液に對しては磨かれたるまでも腐蝕されず、能

働性の液では長い露出後でも侵される。VI 實驗溫度——溫度が上昇すれば“確率”も“速度”も明に増す。VII 豫備露出の溫度——“確率”は 0°C に於いて一番大きな値を示し 12°C 以上では小さく大體等しい値を示す。VIII 鹽化加里の濃度——“速度”は0.01M位までは濃度と共に増加するがそれよりは徐々に減少し“確率”は濃度と共に増加し0.01Mで100%を示し高い濃度にいたるまで此値を示す。IX 陰イオン(種々の加里鹽に就て)—— K_2SO_4 はKClより大なる“確率”を示すが“速度”は小さい。 K_2CO_3 と共存する時に於ても同様の結果を示す。X KClと共存せる抑制劑 K_2CO_3 の濃度—— K_2CO_3 は濃度淡き時は“確率”は増すが濃度が大になるに従つて減少し遂に零になるが“速度”は増大する。XI KClと共存せる種々の抑制劑—— K_2CrO_4 が一番抑制作用が大きく次で K_2HPO_4 , K_2CO_3 である。XII 酸及アルカリの添加——HClを添加すると、之はKClを同じ濃度だけ加へたと全く同様に“確率”は増加し遂に100%を示す。KOHを添加すると最初は少しく増大するが、或濃度よりは徐々に減少し遂に零にいたる。XIII 氣相に存在する SO_2 及 CO_2 —— CO_2 の存在するときには“確率”は變らないが“速度”は倍加し、 SO_2 は兩者とも増大する。XIV 研削及洗滌處理——之等の豫備操作は大なる影響を持つ。この影響の一部は酸化膜の變化、一部は有機物質の表面に残る事に依るのである。XV 損傷の性質——この實驗は5×16mmに區劃せる部分に12mmの長さ針で損傷をつけ、針の加重を變へて比較するに、加重が大になると“確率”は大きくなる。XVI 近接せる損傷の保護作用——XVの如くにして一區劃に2本の損傷をつけ一本は實驗前2時間、一本は半分前につけて腐蝕すると新しい損傷はほとんど皆侵されるが、古い損傷はその保護作用によつて“確率”は減少し、隣れる損傷との距離が小さくなれば“確率”は減少する。

以上の實驗結果から酸素の抑制作用は腐蝕生成物が初期被膜の細孔に、沈着し、酸化膜を形成する時のみ起るとすれば、一滴中に於て腐蝕を防ぐに足る酸素濃度は一番大きな孔の大きさの適當な指示量となる事が分る。“確率”及酸素濃度に関する結果から、之等の細孔はその大きさが少くなるほどその數が次第に多くなる。即ちこの膜は本質的に多孔質な性質をもつ事が知られる。(一柳)

8. 水素の鐵による收着動力學

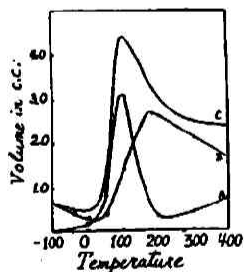
N. M. Morozov, Trans. Farad. Soc.,

31, 659—68 (1935).

吸着に於て活性化吸着なる概念は Taylor [J. Am. Chem. Soc., 53, 576 (1931)] に依りて始めて導入され、高温に於ける瓦斯收着の異常性を反應動力學的に説明することに裨益したのである。

併しながら反應動力學の見地より他にも考察し得る因子がある。Ward [Proc. Roy. Soc. [A], 133, 506, 522 (1931); Trans. Farad. Soc., 28, 398 (1932)] 及 Steacie [J. Phys. Chem., 35, 2112 (1931)] は結晶界面擴散或は結晶格子擴散に依つて高温に於ける收着異常性を説明した。Lennard-Jones [Trans. Farad. Soc., 28, 333 (1932)] は瓦斯分子が活性部分より他の低活性部分へ移動することに依つて説明し得ることを推論した。緩慢收着の過程が動力學的に單なる表面現象であるか或は他の複雑なる現象であるかを明解ならしむることは困難である [H. Taylor, Trans. Farad. Soc., 28, 444 (1932)]。定性的なる結果ではあるが Howard [Trans. Farad. Soc., 30, 278 (1934); 川北、本誌 9, 抄録 9 参照] は活性化吸着は van der Waals 吸着を減少せしめると云ふ結果を得て活性化吸着の表面現象説を支持してゐる。著者は鐵に對する水素の收着を主として動力學の見地より研究せり。

收着等壓曲線 著者は收着等壓曲線として圖の如き結果を與へてゐる。而して其の説明として著者は

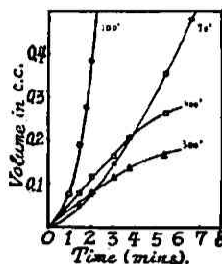


次の如く考へてゐる。

i) 曲線 A (緩慢收着等壓曲線) -100° — $+90^{\circ}$ の上昇部分は活性化吸着に屬し 250° 以上の上昇部分は活性化擴散(或は溶解)に屬する。 150° — 250° に於ける曲線の各の部分は活性化吸着と擴散との二過程の重複する結果である。ii) 曲線 B (急速收着等壓曲線) -190° — $+30^{\circ}$ の下昇部分は van der Waals 吸着に相當し、 180° 以上に於ける下昇部分は活性化吸着に屬する。 $+30^{\circ}$ — 180° の部分は以上の二過程が重複してゐる。

收着の可逆性 -190° — 100° 及 $+100^{\circ}$ — 160° に於ては收着は可逆的である。 -100° — $+100^{\circ}$ に於ては温度の上昇と共に吸着量が不可逆的に増加する。

收着過程の動力學 收着速度は圖の如く比較的低



温度に於ては温度の上昇と共に急速になり、 148° に於ては瓦斯の大部分が一分以内に吸着される。圖に於ては、然しながら、動力學的に二つの異なつた收着過程が存在することが解る。 70° 及 100° に於

ては活性化吸着の速度を示し 300° 及 400° に於ては瞬間に起る活性化吸着に次いで擴散の出現がある。而して 300° 及 400° に於ける收着速度は Ward の與へた $S = A\sqrt{D} \cdot q\sqrt{t}$ (1) (但し、S 吸着量、A 恒數、D 擴散恒數、q 表面上に吸着される瓦斯分子時間)に良く當嵌る。

活性化熱を $D_2/D_1 = e^{E/R(1/T_1 - 1/T_2)}$ (2) (但し、 D_1 及 D_2 は温度 T_1 及 T_2 に於ける擴散係數)なる式を用ひて計算すると次表の如くなる。

初 壓 (mm)	$A\sqrt{D}$		活性化熱 Ecal/mol	(3)式より 計算せる E
	300°	400°		
2.36	0.0305	0.0536	8,600	7,800
2.33	0.0316	0.0549	8,400	8,100
1.18	0.0226	0.0408	9,000	8,800

次に活性化吸着に對する活性化熱を Taylor 及 Williamson [J. Am. Chem. Soc., 53, 2168 (1931)] の式

$\ln t_1/t_2 = E/R(1/T_1 - 1/T_2)$ (3) (但し t_1 及 t_2 は温度 T_1 及 T_2 に於て瓦斯の一定量吸着されるに要する時間)を用ひて計算すると次表の如くなる。

活性化熱 E cal/mol

温 度	瓦斯吸着量 (cc)			
	0—0.3	0.3—0.5	0.5—1.0	0—1.0 平均
50° — 70°	14,800	17,700	22,700	20,300
70° — 100°	—	19,900	20,100	20,500
100 — 148°	—	—	—	18,900

即ち活性化吸着 (70° , 100°) の活性化熱は約 20,000 cal にして 300° — 400° に於て起る收着よりも 2.5 倍程大きい。斯ることは 300° — 400° の收着が第二次活性化吸着にあらずして活性化擴散或は溶解であることを推論せしめる。尙 200,000 cal の活性化熱を要

する活性化吸着は300°に於ては 14×10^{-4} 分、400°に於ては 0.9×10^{-4} 分にして吸着平衡に達するのであつて、上記圖に於ける300°及400°の收着曲線は擴散の過程を現はすものであると考へられる。

活性化吸着及 van der Waals 吸着の關係 著者は一部上述 Howard と同様な結果を得て居るが、一部活性化吸着は van der Waals 吸着の量を減少せしめないと云ふ結果も得て居るので、活性化吸着は Howard の主張するが如き單なる表面現象ではなく、一層複雑なる現象であると思へるのが妥當であると思ひて居る。(川北)

9. 水素と微結晶炭素との相互作用 (I)

R. M. Barrer 及 E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. [A], 149, 231—52 (1935).

炭素と水素との相互作用は極めて重要な表面反應の一例であるが、多くの實驗者によつて研究せられてゐるにも拘らず其結果はまちまちで互に相反する結果も少くない。茲に於て著者は温度の廣範圍にわたつて詳細なる實驗を行ひ、種々の疑問を解決した。

反應容器は二重の石英管より成り外管は絶えず眞空にして空氣分子の進入を防いだ。吸着量の測定は McLeod 計及び通常の壓力計によつて行つた。瓦斯分析は水素とメタンの熱傳度の差を利用して加熱白金線の抵抗變化より見た。

炭素の試料として種々の原料(石墨、砂糖炭、酒石酸炭)を種々の温度に於て脱着して使用した。之等試料の灰分を定量し、又 X 線によつて結晶の大きさを測定した。すべての試料は結晶性であり、且石墨より大なる Spacing を示した。此の格子の分散は層間に介在する酸素、水素及び金屬不純物によるものと推定された。

炭素の結晶の安定性は1270°以上に於て急に破れ、石墨化するが、1200°K に於ては水素の吸着、脱着に對して安定なる事を見た。

次に結晶の表面積を計算し、實測の吸着飽和値と比較するに水素の吸着は表面の極めて少部分のみに行はれる事を知つた。

低温、低壓(78°, 195°及び273°K; 10^{-3} ~ 10 mm)に於ける水素の吸着平衡を見るに明かに2種の吸着が行はれる事が解つた。各々が Langmuir の isotherm に従ひ全吸着量は次式で示された、

$$(1) \quad \frac{x}{m} = \frac{ap}{1+bp} + \frac{a'p}{1+b'p}$$

而して第1種の吸着はより低壓で飽和せらるゝ爲、炭素の含有せる灰分によるものと説明せられた。又第2種の吸着は純炭素表面によるものと考へられ、isobar から吸着熱を算出するに1.4~1.6kcal/gm mol となり、且つ吸着量の増加にも拘らず吸着熱の變化を認めなかつた。

收着の動力學。78°K の如き低温に於ても收着に可成り時間を要した。此原因は表面不純物の置換にあらざる事を證明し、炭素の多孔質の性質によるものと思へた。即ち Fick の擴散微分方程式を解き

$$(2) \quad \frac{C_e - C_t}{C_e - C_i} = b \left(e^{-at} + \frac{1}{9} e^{-9at} + \frac{1}{25} e^{-25at} + \dots \right)$$

なる式によつて實驗結果が表はされたからである。茲に C_e , C_i 及び C_t は夫々收着の飽和濃度、初濃度及び時間 t に於ける濃度であり a , b は夫々恒數である。(2) 式より收着の或範圍に於て次式が導かれる。

$$(3) \quad \Delta \log (C_e - C_t) = k \Delta t$$

(3) 式に數値を入れて求めた速度恒數 k は酸素、窒素及び水素に對して 1:1.1:3.2 の比を示した。此値は運動論的に求めた擴散恒數の比 1:1.1:4 に略々一致した。更に此 k の温度による變化を見るに温度係數は殆んど認められなかつた。

以上の實驗結果により此實驗の温度範圍に於ける收着現象は活性化エネルギーを必要とせざる單なる van der Waals の吸着並びに擴散現象の兩者より成り、活性化吸着或は Lennard-Jones の云ふが如き活性化擴散にも非ざる事を説明した。

次に活性化吸着を行はしめた處(次項参照)、著るしく van der Waals の吸着量が減ずるにも拘らず吸着速度には殆んど影響を及ぼさざる事を見た。

又 Ubbelohde 等は吸着等溫式に階段的な不連續性を認めて興味を惹いてゐるが著者の實驗は斯かる現象を否定する結果となつた。

最後に重水素を使用して輕水素の收着と比較し、重水素は78°K に於て水素よりも著るしく收着さるゝを見た。 H_2 , HD 及び D_2 の蒸發速度の比は 1.25:1.09:1.00 なる事を計算した。(窪川)

10. 水素と微結晶炭素との相互作用 (II)

炭素に対する水素及びメタンの活性化収着

R. M. Barrer, Proc. Roy. Soc. [A],

149, 253—69 (1935).

前報に引續き 623°—1223° K の高温に於ける収着現象を研究した。収着量は Langmuir の isotherm によく従ひ低温の場合と異り 1 種のみの過程より成るものと考えられた。吸着熱は計算により、 50 ± 5 kcal/gm mol となり前同様吸着量に無関係であつた。

収着の動力學。高温吸着には活性化過程が含まるものと考へられる。今活性化吸着と活性化エネルギーを要せざる擴散との兩者が測定せらるゝものとすれば速度恒數に就て前者は $e^{\frac{-E}{RT}}$ に比例し後者は \sqrt{T} に比例する譯であるから温度の廣範圍に就て恒數の變化を見れば此 2 種の過程を分析する事が出来る。其結果明かに活性化吸着と擴散の 2 種の過程を認める事が出来た。活性化吸着の測定せられる温度範圍に於て活性化エネルギーを計算すれば、吸着熱の場合と異り、吸着量の増加と共に活性化エネルギーの増大する結果となつた。(10—30 kcal)。此説明は後に譲り、次に活性化吸着せる水素は如何なる状態にあるかを考ふるに著者は表面の炭素原子と化學的に結合し



上の如き表面化合物を考へた。實際反應が更に進行すれば CH_4 の生成が認められた。

又此反應の逆反應として C に対する CH_4 の反應を研究せる結果低温に於ては C に関して一次反應であり、活性化エネルギーとして 53.4 kcal を得た。より高き壓力の下では生成物たる表面水素化合物による抑制型反應を示した。尙 C に対する CH_4 の吸着熱も計算された。

以上の如きエネルギー數値によつて C—C-II (表面化合物)、 CH_4 、 H_2 間のエネルギー關係が明かにされたのみならず、前述の水素吸着の活性化熱 10—30 kcal の變化も次の如く説明せられた。即ち試料の炭素は X 線分析によつて、 $3.5 \sim 4.65 \text{ \AA}$ の如く格子層間距離が異つてゐる。故に水素の化學収着を二つの重なつた格子線に跨つて水素分子の解離が行れ 2 個の C-II 結合を生ずるものと思ふれば、量子力學的計算と一致する。即ち C と C との距離が 3.6 \AA から

4.6 \AA に變化すれば活性化エネルギーが 8—35 kcal に増大する事を要求するからである。

又 C—H 表面化合物の結合エネルギーは 2 重結合及び 3 重結合を有する炭化水素即ちエチレン、アセチレンの水素添加の場合と比較するに之等とよく類似せるエネルギー關係を示した。

最後に吸着水素原子がイオンに解離して存在すると云ふ Frumkin 等の説もエネルギー關係から否定された。(窪川)。

11. カリウム及沃素の蒸氣による稀薄焰

E. Roth 及 G. Schay, Z. physik. Chem.

[B], 28, 323—31 (1935).

カリウム蒸氣とハロゲンとの稀薄焰の研究に於て既に鹽素及臭素の場合に就ては Krocsák 及 Schay [Z. physik. Chem. [B], 19, 344 (1932)] に依つて精細な研究が行はれたから、著者等は更に沃素の場合に就て研究を行つた。此の反應形式は次の通りである。

第一次反應, (I) $\text{K} + \text{J}_2 = \text{KJ} + \text{J} + 40.8 \text{ kcal}$ 第二次反應, (II,a) $\text{K} + \text{J} = \text{KJ} + 76.0 \text{ kcal}$ (II,b) $\text{K}_2 + \text{J} = \text{KJ} + \text{K} + 58.0 \text{ kcal}$

この反應の中 (I) と (II,b) とは氣相にて起り、(II,a) のみは器壁にて起る。K を最低の勵起状態 2^2P 迄勵起するには 37.0 kcal を要し、このエネルギーは (I) 及 (II,b) の反應熱にて十分に與へられる。故に是等の反應後には、反應熱は生成分子 KJ の振動エネルギーとして蓄へられ、K が之に衝突するとき、エネルギーを與へて、 2^2P 迄勵起する。K は次に $2^2\text{P} \rightarrow 1^2\text{S}$ なる轉移によつて赤色二重線 $\lambda 7665/7699$ を現はし、焰に赤色を呈する。この他に K の焰には特に黄より紫に互る連續スペクトルが現はれるがその機構に就ては焰中に生成する K イオンの作用によつて説明を與へようとしてゐるが未だ明かでない。

KJ 沈澱の分布状態は第一次反應の分布を表はすものと考へ、分布曲線の幅より、反應速度を計算すれば (I) の反應は、各衝突毎に行はれる結果となる。反應管の温度を高むれば、焰の赤色光輝は段々に減少する。之は (II,b) による發光が K_2 分子の熱解離によつて減少するからである。故に温度による發光の減少より K_2 の分解熱 Q が計算される。その結果 $Q = 18.7 \text{ kcal}$ を得た。又一温度に於て、K 蒸

氣の壓力と發光の收量との關係は、發光形式 (I) 及 (II, b) に依つて夫々異つた公式にて現はされ、之迄の理論に一致する。此の焰は特に著しい電氣傳導度を有し、Na と沃度蒸氣との焰に比べて約 100 倍大きい。即ち焰中に電子が生成してゐる。この電子は器壁に吸着してゐるカリウム層より化學反應エネルギーの爲に放出せられたものであつて、著者等は此の現象を光電効果に對比して化學電子効果 (Chemoelektrischer Effekt) と呼んでゐる。(北川)。

12. 遊離基 OH の平均生命

O. Oldenberg, J. Chem. Phys. 3, 266-75 (1935).

H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O の如き安定な分子の吸収スペクトルは極紫外にあるに反し不安定な分子例へば OH, NH, CN の如き遊離基は可視或は近紫外に吸収を持つてゐる。之等の遊離基は化學反應の理論に於て重要な假定的役割を演じてゐるが之の直接的な化學的鑑識法は未だ知られてゐない。

化學反應の起つてゐる瓦斯體中の OH 等をその吸収スペクトルによつて鑑識する試は今迄にも少くないが總て失敗してゐる。之は観測されるべき吸収線が弱い細いものであるに拘らず普通の餘り分散能の大でない水晶分光器を用ひたからである。著者は分散能の高い 21-foot Rowland concave grating を用ひて水蒸氣中の放電によつて出來た OH の吸収スペクトルを取る事に成功した。この方法は化學分析法と異り遊離基を鑑識し得るのみならず早取寫眞によつて速い反應の進行をたどる事が出来る。著者は長さ 1.27m 直徑 5cm の管中の水蒸氣に放電を行ひ廻轉扇形圓板の方法で放電中止後の任意の時間の吸収スペクトルを取つた。其の結果によると OH は放電中止後直に消失せず約 1 秒後でも相當ある事がわかる。之は (1) OH の平均生命が長い爲であるか (2) 或は OH 自身の平均生命は短いと O と H の平均生命が長く且 $O+H=OH$ によつて OH が出来る爲であるか (3) 又は H_2O_2 が分解して OH の濃度を相當に保つためであるか等色々の場合が考へられるが後の二つは種々の理由により本當らしく思はれない。結果 OH 自身の平均生命が長いと云ふ事になる。之は今まで信ぜられてゐた平均生命 (約 10^{-10} 秒) とは可成り異なるものである。尙水蒸氣中の放電によつて出來た OH 基の消失は $OH+OH+M \rightarrow H_2O_2+M$ なる反應によるものらしい。(田村)。

13. 活性水素

A. C. Grubb 及 A. B. Van Cleave, J. Chem.

Phys., 3, 139-45 (1935).

放電管に乾燥水素を流しつつ放電して生ずる活性水素の本體が原子狀水素であるか或は H_2 であるかと云ふ事は古くより論議されて來た問題である。著者は此の活性水素の性質を研究して普通の原子狀水素より異なる性質を發見し之を H_2 に依るものとしてゐる。

實驗方法: U 字型放電管に精製水素を通じ電壓と氣壓を適當に調整しつつ放電して活性水素を製する。此の活性水素を放電管より或一定の距離例へば 2, 3, 4, 5,cm の處に置きたるゴム狀破黄上に通ず。然る時は H_2S を生じて之は醋酸鉛紙に黒變を與ふ。斯かる方法に依つて活性水素が生じたるや否やを検するのである。又 H_2S の量を定量する事に依つて各距離に於ける活性水素の濃度を間接に知る事も出来るのであるから此の方法に依つて活性水素の崩壊速度も計算出来る。又一定の距離に置きたる種々の金屬硫化物の上を通じ之を還元して H_2S を生ずるや否やを検してその生成熱が幾何以下のものを還元し得るかを検するのである。

實驗結果: 以上の方法に依つて次の諸事實が發見された。(i) 活性水素は 23,000cal 以下の生成熱の硫化金屬を還元する事が出来る。故に H_2S の生成熱を 5,260 cal とせば活性水素の有するエネルギーは 18,000 cal である事が判つた。(ii) 活性水素の崩壊反應は一分子反應である。而して此の反應速度恒數 k は反應管の内面をステアリン酸又は硝酸で被ふことに依つて餘り變化しない(硝酸の時には反應速度は稍増加する)。(iii) 此の k より計算したる崩壊反應に對する活性化エネルギーは 17800cal である事が判つた。(iv) 又 $t_{1/2} = 0.6932/k$ に依り活性水素の半生期 $t_{1/2}$ を計算すると約 0.2sec. である事が判つた。

結果の考察: 以上の性質は活性水素を原子狀水素とする事に依つて説明出来ない。何となれば、(イ) 原子狀水素であるとすれば 100,000 cal (原子狀水素の結合エネルギー) 迄の硫化物を還元し得るからである。然るに (i) に依り然らざる事が判る。(ロ) 普通水素原子の結合反應は第三體の存在に於ける二分子反應と考へてゐる。而して此の場合容器の壁面が作用を有するのであつて硝酸、ステアリン酸で被ふことにより壁面の觸媒作用をなくするものとされて

る。然るに (ii) に依れば全く之と反対である。故に水素の崩壊は水素原子の結合反応ではなくて H_2 の如き複雑なる分子が分解するものとした方がより妥當である。(h) 數理物理學者の計算に依れば H_2 の生命は 10^{-10} sec. の次數であると云ふ。之は (iv) の事實と矛盾するやうであるが Eyring に依れば H_2 は安定状態のものであつて、然も夫れが分解する時に要する活性エネルギーは $13-24$ kcal 内にある事を示した。(iii) に於ける値は此の平均値に相當するものであつて、之よりも活性水素の本體は H_2 である事が判ると云ふ。(梅津)

14. 水素原子の再結合 (II) $\cdot H$ 及 D の比結合速度

I. Amdur, J. Am. Chem. Soc., 57, 856-8 (1935).

水素原子の再結合に際し第三體として水素原子が最も効果的とされて居る。本研究は D の再結合に於ても同様なる機構にて進行するや否やを H 及 D の再結合の比速度を測定して考察して居る。實驗裝置、流速 $\frac{dn}{dt}$ の測定法、分析法等は著者の前論文 [J. Am. Chem. Soc., 57, 538 (1935)] と同様の由。種々の流速及壓力の下に於て放電管から或一定の距離に於ける H 及 D の解離度 α を P 再結合觸媒測熱計で測定し次の如く考察して居る。

再結合は純然たる H 或は D の三次反応に依つて起るものと之に若干の變形を與へて積分する時には

$$\frac{6.41 \times 10^{14} \frac{dn}{dt}}{P^3} \Phi = k + \frac{6.41 \times 10^{14} \frac{d\Gamma}{dt}}{P^3} c \quad (1)$$

なる式を得。茲に於て $\Phi = \frac{1}{2\alpha^2} + \frac{3}{\alpha} - 3 \ln \alpha - \alpha$, P は或距離に於ける壓力 P と放電管内の壓力 P_0 の平均, k は三次速度恒數, c は積分恒數である。(1) 式により $\frac{dn/dt}{P^3} \Phi$ と $\frac{d\Gamma/dt}{P^3}$ とを圖示する時には直線を得。其の縦軸上の切片より k を得。斯くて H 及 D に對し夫々 $(2.05 \pm 0.07) \times 10^{16}$ 及 $(1.51 \pm 0.05) \times 10^{16}$ を得た。此の H に對する値は Smallwood (本誌 8, (抄) 58 参照) の値と良く一致する。以上の値より比速度として 1.36 ± 0.06 を得る。

Tolman により三重衝突回數より計算したる再結合速度恒數は H 及 D に對し夫々

$$k_H = 32 N^2 \pi^{3/2} \sigma_H^4 \bar{v}_H \sqrt{RT} \quad (2)$$

$$k_D = 32 N^2 \pi^{3/2} \sigma_D^4 \bar{v}_D \sqrt{RT} \quad (3)$$

である。茲に於て σ は原子の直徑, \bar{v} は三重衝突が起るために或る一對の原子に對し他の一個の原子が近付かなければならない距離である。(2) 及 (3) より $k_H/k_D = \sqrt{2/1} = 1.41$ にして之は實測の比速度 1.36 ± 0.06 と良く一致する。故に再結合の機構は兩者とも相等しく、然も σ 及 \bar{v} も相等しい事が解る。之は粘度係數の比較よりも得られるであらうと云つて居る。(李)

15. 賦活されたる及びされざる

窒化鐵の熱分解の機構

N. I. Kobosew, B. W. Jerfejew 及 S. I. Sluchowsky, Z. Elektrochem., 41, 274-84 (1935).

本研究はアムモニア合成用鐵觸媒に對する促進劑 Al_2O_3 の作用機構を究める爲になされたものであつて、 Al_2O_3 を以て賦活した窒化鐵 Fe_3N と Al_2O_3 を含まぬ Fe_3N 及び Fe_2N に就いて $300-600^\circ$ に於てその熱分解の機構を反應動力學的に比較研究したものである(窒化鐵は還元鐵に NH_3 を通じて造る)。此の方面の從來の研究結果を纏めると、(1) Fe に依る NH_3 の接觸分解は反應の結果生ずる窒化鐵 Fe_3N の分解速度に依つて支配される (Mitsch, Kuss u. Emert), (2) Fe_3N の分解は顯著な自觸的性質を示すが Fe_2N は單調に減少する速度を以て分解する (Emmett u. Love), (3) 促進劑は窒化鐵の分解を促進する (Emmett u. Love) となる。之に對して著者の得たる結果を總括すると、(A) 窒化鐵の表面の窒素は強固な NH_3 の吸着相を形成して居り、その量は賦活せるものの方が10倍程大きい。(B) 分解速度曲線は何等自觸的性質を示さない。併しながら賦活せるものと然らざるものとは曲線の性質が明かに異なる。(C) 分解曲線の詳細なる解析の結果その機構として次の三種の反應に分析する事が出来た。(a) 表面の NH_3 吸着相の蒸發, (b) 結晶内部から表面への N 原子の擴散, (c) 表面に於ける N 原子の再結合 (N_2 分子生成)。此の中 (a) と (c) とは二次反應の形式に従ひ、(b) の速度は表面と内部に於ける N 原子の濃度差に比例するものとしてよく實驗結果を説明する事が出来た。(D) 以上の解析結果に就き調べて見ると Al_2O_3 は N 原子の擴散を著しく抑壓する事が明かにされた。従つて賦活せる場合の曲線

には(殊に400°以下の低温に於ては)擴散の影響が殆ど現れない。(B)に述べた賦活せるものと然らざるものととの分解曲線の性質の相異は此の爲である。(E)賦活されない窒化鐵にあつては鐵の再結晶の温度400~500°に於て分解速度に明瞭な變化を示すが、賦活したものに於ては斯かる現象は認められない。(F)分解曲線の解析から窒化鐵の比表面積を求めると賦活したものは約32m²、賦活しないものは約4~7m²となつた。即ち Al₂O₃ を以て賦活する時は約5倍以上大なる表面積を與へる事がわかる。(G)然しながら一方に於て分解速度恒數及活性化熱を求めて見ると賦活の有無に拘らずそれらは常に同一値をとる事がわかつた。以上述べた結果から判斷すると促進劑 Al₂O₃ の作用機構は鐵の微結晶の單なる安定劑に過ぎないと言ふ事が出来る。Al₂O₃ がN原子の擴散を抑壓する事は Al₂O₃ が窒化鐵の微結晶に吸着され微結晶の成長を防止すると共に N₂ の擴散を抑へる爲であると考へられる。

以上の結論を更に確める爲に同研究室の G. L. Natanson は本研究に使用せる窒化鐵の結晶子の大きさをN線的に研究してゐる〔Z. Elektrochem., 41, 284—290 (1935)〕。その結果は Al₂O₃ の有無に拘らず結晶子の大きさは不變であつて、Al₂O₃ の作用は單に結晶子相互の結合を妨げて再結晶を防ぎ、随つて大なる比表面積を與へる事を明かにした。(外山)

16. 液相系反應速度決定の因子；

カルボキシル酸のエステル化反應の分子統計學

C. N. Hinshelwood 及 A. R. Legard, J. Chem.

Soc., 587—96 (1935).

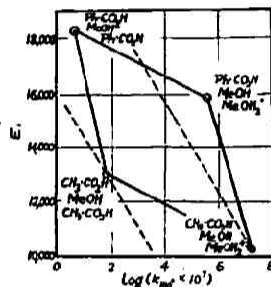
液相系の反應に於ては一般に

$$10^3 Nk = P \cdot Z \cdot e^{-E/RT} \dots\dots\dots (1)$$

で、茲にNはアボガドロ數、kは速度恒數、Zは分子の衝突數、Pは活性化以上の或る條件が満足せられると云ふ確率をあらはす因子を示す。Hinshelwood 及 Williams は既に前報アミン類のベンゾイル化反應の研究(本誌第8巻、(抄)87參照)に於てベンゼン環に於ける置換體はPに無關係で活性化エネルギーEと密接な關係ある事を見た。本報に於て著者等は(1)式に於けるPとEの關係を更に究める爲、一般に觸媒反應と考へられるカーボキシル酸のエステル

化反應に就て實驗した。アルコールが溶媒をなす時の反應速度式は $-d[HX]/dt = k_0[HX][ROH_2^+] + k_1[HX]^2$ で與へられる。k₀及k₁は夫々水素イオン及カルボキシル酸の不解離分子が觸媒となる時の二分子反應速度恒數で、之等は適當に實驗條件を變へ反應を單離して求められる。酸としては CH₃・COOH, C₆H₅・CO₂H, CHPh₂・CO₂H 等、アルコールとしては CH₃・OH, C₆H₅・CH₂OH, (CH₃)₂・CHOH, (CH₃)₂・COH を用ひ、酸及アルコールを系統的に變化させ又分子觸媒とイオン觸媒を區別して實驗を行つた。之等各種の反應を比較する爲に夫々の活性化エネルギーEを求め、之を100°に於ける速度恒數の對數に關し圖示すると直線が得られる。(附圖參照)

今各反應に於ける衝突數Zの差異を無視すると(1)の變形式は $\log k = \text{const.} + \log P - E/2 \cdot 303RT$ となる。從て若し上に得た直線の傾斜が、 $2 \cdot 303RT$ (圖中の點線)となれば各反應



速度の差異は單にEのみによつて説明せられPには無關係である事を示す。

玆て、本研究並に從來の研究で得られた液相系の反應に於ける因子Pに關する知識を總括すると次の様である。①變化の範圍は10⁻⁹~1、②反應物質の一つがイオンである時Pは1に近付く、③稀にPが1より大となる例外的な場合もある、④ベンゼン環に於ける置換體はPに影響せずEのみを變ず、⑤立體障害 (Steric hindrance) はPより寧ろEに關係する。エステル化反應に於ては⑥酸及アルコールの變化は共にEに影響する、⑦然し概してPはEと共に増大する、⑧酸分子觸媒より水素イオン觸媒に移ればPは約10⁴倍となるが酸分子觸媒間の差異は主としてEに因る。

尙本實驗結果によればエステル化反應速度が量子力學的轉移確率に支配されると云ふ積極的證據は無い。又 Smith がアセトンのエノル化反應で見出した様な、觸媒となる種々の酸のP値と酸の強度との間に相互關係があるとも考へられない。(松山)